

# METAL FINE PARTICLE-CONTAINING FIBER AND ITS PRODUCTION

**Publication number:** JP9241970

**Publication date:** 1997-09-16

**Inventor:** NISHIDA RYOSUKE

**Applicant:** JAPAN EXLAN CO LTD

**Classification:**

**- International:** C08J5/20; D01F6/18; D06M11/00; D06M11/83;  
D06M13/02; D06M13/322; D06M13/325; D06M13/338;  
D06M101/00; D06M101/16; D06M101/18; D06M101/22;  
D06M101/28; C08J5/20; D01F6/18; D06M11/00;  
D06M13/00; (IPC1-7): D06M11/83; C08J5/20;  
D01F6/18; D06M13/338

**- european:**

**Application number:** JP19960357011 19961225

**Priority number(s):** JP19960357011 19961225; JP19950353255 19951229

**Report a data error here**

## Abstract of JP9241970

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a fiber imparted with functions such as antibacterial, antifungal, deodorizing properties, etc., which are inherent to metal fine particles by depositing specific metal fine particles in a porous fiber having polar groups capable of ion exchanging or ion coordinating, and cross-linking structures. **SOLUTION:** This metal fine particle-containing fiber is obtained by forming a fiber of porous body from an acrylonitrile polymer having a hydrazine cross-linked structure, polar groups capable of ion exchanging or ion coordinating by converting  $\geq 0.1\%$  of the residual nitrile groups into carboxyl groups and forming pores having  $\leq 0.85\mu\text{m}$  pore size, mutually connected and opened on the fiber surface, and ion exchanging or coordinating at least  $\geq$  one metal ion selected from a group consisting of Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, etc., e.g. Ag ion, then depositing the metal fine particles by a reducing reaction.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-241970

(43) 公開日 平成9年(1997)9月16日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| D 0 6 M 11/83             |       |        | D 0 6 M 11/00 | A      |
| C 0 8 J 5/20              | 1 0 1 |        | C 0 8 J 5/20  | 1 0 1  |
| D 0 1 F 6/18              |       |        | D 0 1 F 6/18  | Z      |
| D 0 6 M 13/338            |       |        | D 0 6 M 13/34 |        |

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-357011

(22) 出願日 平成8年(1996)12月25日

(31) 優先権主張番号 特願平7-353255

(32) 優先日 平7(1995)12月29日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004053

日本エクスラン工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 西田 良祐

岡山県邑久郡長船町土師122-2

(54) 【発明の名称】 金属微粒子含有繊維とその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 加工するに十分な繊維物性を有し、かつ各種の金属微粒子を含有してなる繊維であり、該金属微粒子の有する抗菌、防臭、導電性等の各種機能の発現能に優れた金属微粒子含有繊維並びに該製造方法を提供する。

【構成】 イオン交換またはイオン配位可能な極性基を有し、かつ架橋構造を有する繊維中に、金属微粒子を含有してなることを特徴とする金属微粒子含有繊維。並びにイオン交換またはイオン配位可能な極性基を含有する架橋繊維中の極性基に金属イオンをイオン交換またはイオン配位せしめた後、直ちに還元反応により、架橋繊維中に金属微粒子を析出せしめることを特徴とする金属微粒子含有繊維の製造方法。

【効果】 金属微粒子が繊維中に高濃度、均一に含有されてなるため、金属微粒子の有する各種の機能、抗菌、防臭、導電性等を有する繊維、および該繊維の加工物を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン交換またはイオン配位可能な極性基を有し、かつ架橋構造を有する繊維中に、金属微粒子を含有してなることを特徴とする金属微粒子含有繊維。

【請求項2】 金属微粒子が、Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Se, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Biの群から選ばれた1種以上であることを特徴とする請求項1に記載の金属微粒子含有繊維。

【請求項3】 架橋構造を有する繊維が、細孔径が0.85  $\mu\text{m}$ 以下の細孔を有する多孔質体であり、該細孔は連結し、かつ繊維表面に連通開孔したものであることを特徴とする請求項1または2に記載の金属微粒子含有繊維。

【請求項4】 架橋構造を有する繊維が、ヒドラジン架橋による架橋アクリロニトリル系重合体であり、該重合体の残存ニトリル基の0.1%以上がカルボキシル基に変換されたものであることを特徴とする請求項1から2のいずれかに記載の金属微粒子含有繊維。

【請求項5】 架橋構造を有する繊維が、請求項4記載の特徴を有する重合体であり、かつ該重合体は請求項3記載の特徴を有する多孔質体であることを特徴とする請求項1または2に記載の金属微粒子含有繊維。

【請求項6】 イオン交換またはイオン配位可能な極性基を含有する架橋繊維中の極性基に金属イオンをイオン交換またはイオン配位せしめた後、直ちに還元反応により、架橋繊維中に金属微粒子を析出せしめることを特徴とする金属微粒子含有繊維の製造方法。

【請求項7】 金属微粒子が、Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Se, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Biの群から選ばれた1種以上であることを特徴とする請求項6に記載の金属微粒子含有繊維の製造方法。

【請求項8】 架橋構造を有する繊維が、細孔径0.85  $\mu\text{m}$ 以下の細孔を有する多孔質体であり、該細孔は連結し、かつ繊維表面に連通開孔したものであることを特徴とする請求項6または7に記載の金属微粒子含有繊維の製造方法。

【請求項9】 架橋構造を有する繊維が、ヒドラジン架橋による架橋アクリロニトリル系重合体であり、該重合体の残存ニトリル基の0.1%以上がカルボキシル基に変換されたものであることを特徴とする請求項6または7に記載の金属微粒子含有繊維の製造方法。

【請求項10】 架橋構造を有する繊維が、請求項9記載の特徴を有する重合体であり、かつ該重合体は請求項8記載の特徴を有する多孔質体であることを特徴とする

請求項6または7に記載の金属微粒子含有繊維の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属微粒子含有繊維とその製造方法に関するものである。繊維中に金属微粒子を含有することにより、金属微粒子が本来もっている様々な機能、例えば、抗菌性、防カビ性、防臭性、難燃性、紫外線防止、蓄熱性、表面性の改善、意匠性の付与、清涼感の付与、導電性、防錆性、潤滑性、磁性、光反射性、光選択吸収、熱吸収、熱伝導、熱反射等の機能を有する繊維とすることができ、これらの機能を活用できる各種分野に用いることが可能となる。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、粒子径がミクロンオーダー程度以下の金属微粒子を繊維マトリックス中に含有する様々な機能を有する繊維が提案されている。最も一般的なものとしては、特開平1-96244号公報、特開平2-16940号公報、特開平6-293611号公報などにみられる通り、金属微粒子自体をポリマー中に添加し分散後、繊維化することにより金属微粒子含有繊維を得ている。また、特開平7-165519号公報、特開平7-173392号公報等にみられる様に無機微粒子に金属微粒子を担持させ、この無機微粒子を樹脂中に添加、成形することにより金属微粒子含有繊維を得ている。しかしこれらの方法では、金属粒子または無機粒子とポリマーとの比重の差、あるいは、親和性の不良等により金属微粒子または無機粒子をポリマー中に均一に分散することが困難である。また、これらの方法において添加する金属微粒子のうち、サブミクロン以下の金属粉末は作製することが困難であり、コスト的にも高いものとなる、そしてまた安全な取り扱いが難しいといった問題がある。したがって、実際に工業的に使用できる金属微粒子の粒子径には限界がある。また、これらの成形加工工程においては熟慮を受けられる場合が多く、その際に金属自体が変性するといった問題もある。

【0003】特開平6-287355号公報および特開平6-293611号公報では、母体である高分子中に金属塩などを含有させたのち、加熱処理により金属塩を還元することによって超微粒子を均一に含有した樹脂としこれを成形することにより繊維等の成形体としている。しかし、これらの方法は、次のような問題点を含んでいる。1. 金属錯体あるいは金属塩と、ポリマー原料との混合の段階において不均一分散を生じる可能性がある。2. 金属錯体あるいは金属塩自体のコストが高い。3. 金属錯体の配位子あるいは金属塩化合物の金属イオンのカウンターイオンを有する化合物は、金属錯体あるいは金属塩が金属微粒子に変換された後は不要物となる。また、これらの不要物は溶出等が起こるため基本物性、他の物質等に影響をおよぼす。4. 金属微粒子析出

後には不要物となる、金属錯体の配位子あるいは金属塩化合物の金属イオンのカウンターイオンを有する化合物を多量に含むため、金属微粒子の含有量をあまり高くすることはできない。5. 前者の引用発明の場合ではマトリックスが加熱成形加工できる熱可塑性樹脂であるため耐熱性に優れるものは得られない。

【0004】また、特開昭56-148965号公報においては、金属銀を繊維表層部に含有してなる銀微粒子含有繊維が記載されているが、この場合にも次のような問題点を有している。1. 繊維物性低下を防ぐためできるだけ繊維表層部の小さな部分にカルボン酸を局在化させており、このため金属を担持できる極性基の量が少なくなり、それに伴い含有できる金属微粒子の量に限界がある。2. 一般に工業的に得られる繊維では、その繊維径が10 $\mu$ 程度以上であり、このため単位重量あたりの表面積が小さく、金属微粒子の機能を発現させようとするばあい機能発現効率が悪い。さらには、表層部以外の内部の金属微粒子は有効に活用できない。これら1および2のような問題があるため、金属の機能を利用しようとする場合、例えば抗菌など多量の金属が必要となる場合には、金属微粒子含有繊維自体の添加量、混紡率を極度に高める必要があり、このためコストの高いものとなる。またさらには、金属自体の量が十分でないため、目的とする機能が発現できない場合もある。3. 表層部にのみ金属微粒子が局在化しているため、比較的マイルドな条件のときは問題ないが、後加工におけるような機械的な摩擦等をうけた場合表面がこすれ、金属微粒子が脱落して著しく機能低下を起こす。4. イオン交換された銀イオンを一度銀化合物として析出沈殿させ、その後に還元反応を行っているため、銀化合物析出の際銀化合物が系外へ析出してしまい、銀イオンの利用効率を低下させてしまう、また2段で反応を行うため工程が複雑となる、そしてこのためコスト的に不利なものである。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、金属微粒子を含有してなる繊維であって、製造的にもコスト的にも優れており、上述のようなこれまでの技術にみられた問題点を有しない金属微粒子含有繊維、並びに該繊維の製造方法を提供することを課題とするものである。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、金属微粒子を含有してなる繊維およびその製造法について、鋭意研究を続けてきた。その結果、イオン交換またはイオン配位可能な極性基を含有する架橋ポリマー中に、金属微粒子を含有させることにより上記の課題を解決できることを見だし、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、イオン交換またはイオン配位可能な極性基を含有する架橋構造を有する繊維中に、金属微粒子を含有してなる金属微粒子含有繊維である。

【0007】さらに、本発明の金属微粒子含有繊維は、

イオン交換またはイオン配位可能な極性基を含有する架橋繊維中の極性基に金属イオンをイオン交換またはイオン配位せしめた後、還元反応により、架橋繊維中に金属微粒子を析出せしめる方法により達成される。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。まず本願では、架橋構造を有する繊維あるいは重合体（又はポリマー）を、場合によっては架橋繊維あるいは架橋重合体（又はポリマー）と称し、「繊維」はその形態を強調するとき、「重合体又はポリマー」は形態を問わないときに用いる。本発明に用いる架橋ポリマーに含有される極性基としては、アニオンあるいはカチオンのイオンをイオン交換またはイオン配位することが可能な極性基であれば特に限定はなく例えば、カルボニル基、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、4級アミノ基、リン酸基、リン酸エステル基、水酸基、メルカプト基、カルボキシ基、エーテル基、エステル基、スルホン酸基、スルホン基、硫酸エステル基、シアノ基などがあげられる。中でもカルボキシ基、スルホン酸基、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、4級アミノ基、リン酸基、シアノ基を用いた場合良好な結果が得られ、特に金属イオンと錯体あるいは塩を形成し易いカルボキシ基が優れている。

【0009】なお、本発明の金属微粒子含有繊維のポリマーマトリックスが有しているイオン交換あるいはイオン配位可能な極性基の、カウンターイオンあるいは配位イオンとしては、特に限定はなく、その用途に応じて適宜選択できる。そして、そのカウンターイオンあるいは配位イオンにも機能を持たせることもでき、例えば、カウンターイオンとして4級カチオン基を有する化合物を用いることにより抗菌性を増長、あるいは付与させるといった方法により本発明をより有益なものとすることができる。

【0010】なお含有される極性基の量としては、含有せしめるべき金属微粒子の量に応じて適宜選択することができるが、骨格を形成するポリマー部分を差し引いた量となるため、32mmol/g以下となる。一方金属微粒子の機能を十分に発現する必要があることから、出来るだけ極性基の量を増やす必要があり、実際には少なくとも1mmol/g以上の極性基を含むことがこのましい。またポリマー中への極性基の導入方法においても特に制限はなく、極性基を有したモノマーを、骨格ポリマーの重合段階で使用する事による導入、あるいは骨格ポリマー形成後化学的、物理的な変性による極性基の導入などの方法を用いることができる。

【0011】本発明に用いられるマトリックスとなるポリマーの基本骨格としては、架橋構造を有している限りにおいては、天然ポリマー、半合成ポリマー及び合成ポリマーのいずれであってもよく特に制限はない。具体的なポリマーとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピ

レン、塩化ビニル、ABS樹脂、ナイロン、ポリエステル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリスチレン、ポリアセタール、ポリカーボネイト、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー、メラミン樹脂、ユリア樹脂、4フッ化エチレン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂及びフェノール樹脂等のプラスチック；ナイロン、ポリエチレン、レーヨン、アセテート、アクリル、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、キュブラ、トリアセテート、ビニリデン等の繊維；天然ゴム及びシリコンゴム、SBR（スチレン・ブタジエン・ゴム）、CR（クロロブレンゴム）、EPM（エチレン・プロピレンゴム）FPM（フッ素ゴム）、NBR（ニトリルゴム）、CSM（クロルスルホン化ポリエチレンゴム）、BR（ブタジエンゴム）、IR（合成天然ゴム）、IIR（ブチルゴム）、ウレタンゴム及びアクリルゴム等の合成ゴム等があげられる。

【0012】中でも金属微粒子を合成する際に伴う物理的、化学的変化に耐えることができる様な特性、即ち耐熱性、耐薬品性の点より炭素-炭素結合に基づく基本骨格を有したポリマー、例えばビニル系ポリマーが好ましく、特にイオン交換またはイオン配位可能な極性基を容易に導入することのできるポリマー、具体的には、ポリスチレン系、アクリル酸エステル系、ポリアクリロニトリル系の重合体を用いることにより良好な結果を得ることができる。

【0013】本発明の繊維を構成する基本骨格ポリマーにおける架橋の構造としては、金属粒子を含有せしめる工程において該ポリマーが物理的、化学的に変性をうけない限りにおいては特に限定はなく、共有結合による架橋、イオン架橋、ポリマー分子間相互作用または結晶構造による架橋等いずれの構造のものでもよい。また、架橋を導入する方法においても、特に限定はないが、繊維を形成する必要があるため、繊維に成形後行う必要がある。

【0014】なお、ポリアクリロニトリル系重合体を用い、架橋構造としてヒドラジンによる架橋構造を導入したものは、化学的にも物理的にも安定であり、繊維物性が良好で、金属微粒子の含有量を高めることができ、耐熱性に優れ、コスト的にも良好な結果をえることができる。特に、窒素含有量の増加が1.0～15.0重量%であるヒドラジン架橋による場合さらにこのましい結果を得ることができる。

【0015】また、ポリマーマトリックス骨格中の架橋構造の割合である架橋度についても、ポリマーマトリックス骨格の形状が金属微粒子生成に伴う物理的、化学的反応においても保持できる限りにおいては特に制限はない。

【0016】本発明における微粒子である金属としては、還元反応により金属を析出する金属であれば特に限

定はないが、メッキ等の反応に用いられる金属、具体的には、Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Se, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Biの群から選ばれた1種以上を用いることが好ましい。なお、これらの金属のうち2種類以上を同時に用いることにより合金の微粒子とすることは本発明の範囲をなんら逸脱するものではない。なお含有される金属の量としては、その機能が要求されるレベルにおいて任意に設定することができ特に限定はない。

【0017】本発明における金属微粒子の大きさは、利用される用途に応じて任意に選択できるものであり特に限定はないが、金属微粒子の表面特性を利用するものである場合、できるだけ小さな粒子のほうが表面積を大きくするという点で好ましく、1.0 $\mu$ m以下のサブミクロンオーダー以下のものが適切である。また、その意匠性を利用する、あるいはその体積を利用する場合ある程度の粒子径が必要で10 $\mu$ m以下の粒子径のものが好ましく用いられる。

【0018】本発明における金属微粒子の形状としては、特に限定はなく、球状、針状、紡錘状、棒状、円柱状、多面体状、多針状等あらゆる形状をとることができる。また、架橋ポリマー中への分散の状態としても、特に限定はなく、利用される用途に応じて任意に選択することができる。特に、本発明は容易に繊維全体にわたり完全均一に分散担持することができることに特徴がある。ただ、表面と中心部に濃度差をもうける、ドメイン構造とする等の方法もとることができ、このような方法も本発明をなんら逸脱するものではない。

【0019】本発明における金属微粒子含有繊維の形状としては、利用される用途に応じて任意に選択されるものであり特に制限はないが、機能発現能を向上させるため単位重量あたりの表面積を大きくし、繊維内部の金属も有効に利用するという意味から、多孔質体である繊維の場合が良好な結果を得ることができる。特に、0.85 $\mu$ m以下の細孔径を有し、かつその細孔が連結し、さらに繊維表面に連通開孔してなる多孔質繊維よりなる場合特に好ましい。また、このような多孔質体では、表面積が大きく、多孔度も大きなもののほうが好ましく、実際には、表面積は1m<sup>2</sup>/g以上、多孔度は0.05cm<sup>3</sup>/g以上であるもので良好な結果が得られる。ただし、細孔径が0.85 $\mu$ mを超えるようなものであると、繊維自体の物性が低下するとともに、表面積が減少し好ましい結果とならない。

【0020】なお表面積、多孔度、細孔径は、水銀封入式多孔度測定装置を利用し、その累積押し込み体積（多孔度のため）と累積表面積（内部表面積のため）とを20,000psiと200psiの圧力の間の差から計算された。この圧力範囲は、0.009から0.85 $\mu$

mの細孔径を測定するものであり、気孔体積／気孔の表面を、円筒状の形状とみなして測定するものである。

【0021】本発明の製造法において、極性基に金属イオンをイオン交換またはイオン配位せしめる方法については、特に限定はなく、金属イオンを含んだ化合物を極性基を有するポリマーマトリックスに接触せしめることによりなされる。また、金属イオンを含んだ該化合物は、無機系でも有機系でもよいが、イオン交換あるいはイオン配位のし易さから無機系の化合物を用いた場合良好な結果が得られる。また、ポリマーマトリックスとの接触の方法としても特に限定はなく、有機あるいは水等の溶剤へ金属イオンを溶解させこれをポリマーマトリックスと接触させる方法によりなされる。

【0022】本発明の製造法における還元反応方法としては、金属イオンを金属に還元できる方法であれば特に限定はない。例えば、金属イオンに電子を与える化合物である、水素化ホウ素ナトリウム、ヒドラジン、ホルマリン、アルデヒド基を含む化合物、硫酸ヒドラジン、青酸およびその塩、次亜硫酸およびその塩、チオ硫酸塩、過酸化水素、ロッシェル塩、ブドウ糖、アルコール基を含む化合物、次亜リン酸とその塩等の還元剤を用い溶液中で還元させる方法、また、水素、一酸化炭素、硫化水素などの還元性雰囲気中での熱処理による方法、光照射による方法、あるいはこれらを組み合わせた方法などをあげることができる。

【0023】なお、溶液中での還元反応を行う際、反応系中へ水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム等の塩基性化合物、無機酸、有機酸等のpH調整剤、クエン酸ナトリウム、酢酸ナトリウム等のカルボン酸塩系統のものあるいはホウ素、炭酸等の無機酸、有機酸、無機酸のアルカリ塩等の緩衝剤、硫化物、フッ化物等の促進剤、塩化物、硫化物、硝化物等の安定剤、界面活性剤等の改良剤等を加えることは本発明をなんら逸脱するものではない。また還元性雰囲気中での熱処理による方法の際、不活性ガスとして窒素、アルゴン、ヘリウム等を併用することについても同様である。

【0024】本発明の製造方法における還元法としては、金属イオンをイオン交換あるいはイオン配位せしめた後に還元することにより金属微粒子を析出させる方法であれば特に限定はないが、金属イオンをイオン交換せしめることにより、架橋繊維中の極性基に金属イオンが固定された状態で、直ちに還元反応を行うという方法により、より良好な結果を得ることが出来る。一般に、イオン交換した金属イオンを一度金属化合物としてポリマーマトリックス中へ析出させ、その後還元反応により金属微粒子に変換せしめる方法もあるが、この方法の場合、金属化合物としてポリマーマトリックス中へ析出させる際に、金属化合物がポリマーマトリックス外で析出し易いこと、また還元反応時にも同様な傾向が認められ経済的にも好ましくない。この現象は、反応に伴う析

出化合物の大きさが変化し、ポリマーマトリックスの微細孔からはずれてゆくために起こるのではないかと考えられる。このような点から、特に好ましくは、本発明の方法を用い、熱処理による還元法を用いた場合であり、この場合イオン交換した金属イオンを完全に架橋繊維中に含有することができ、良好な結果を得ることができる。

【0025】また、上記の金属イオンをイオン交換あるいはイオン配位せしめた後に還元するという操作の回数に関しては、目的とする金属微粒子の量が含有させることができる場合は1回だけの操作でもよいが、さらに、金属微粒子の含有量を増やす必要がある場合、該操作を繰り返し行うことにより目的とする金属微粒子の含有量を得るという方法もとることができ、使用される目的に応じて適宜方法を選択することができる。特に、繰り返す方法によるものでは、単位ポリマーマトリックス重量あたりの金属微粒子の含有量を増やすことができるため好ましい結果を与える場合がある。

#### 【0026】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部及び百分率は、断りのない限り重量基準で示す。

#### 【0027】実施例 1

AN90%及びアクリル酸メチル（以下、MAという）10%からなるAN系重合体（30℃ジメチルホルムアミド中での極限粘度 $[\eta] = 1.2$ ）10部を48%のロダンソーダ水溶液90部に溶解した紡糸原液を、常法に従って紡糸、延伸（全延伸倍率；10倍）した後、乾球／湿球＝120℃／60℃の雰囲気下で乾燥（工程収縮率14%）して単繊維強度1.5g/dの原料繊維Iaを得た。

【0028】原料繊維Iaを、10%ヒドラジン水溶液中に添加し120℃で5時間ヒドラジン架橋反応を行った。得られた架橋繊維は水洗、脱水後、さらに10%苛性ソーダ水溶液に添加し、120℃、5時間で加水分解反応を実施した。洗浄、脱水、乾燥後得られた原料繊維Ibは、窒素増加量2.5%であり、カルボキシル基量は、4.2mmol/gであった。

【0029】原料繊維Ibを、10%硝酸銀水溶液中に添加し80℃、30分間イオン交換反応をした後、洗浄、脱水、乾燥後、銀イオン交換処理繊維Icを得、次に180℃で30分間熱処理を実施した。その結果、平均粒子径0.02 $\mu$ mの銀微粒子を6.5%含有した本発明の金属微粒子含有繊維Idを得ることができた。

#### 【0030】実施例 2

銀イオン交換処理繊維Icを10%ヒドラジン溶液に浸漬し、50℃で20分間還元処理したこと以外は、実施例1と同様な方法により本発明の金属微粒子含有繊維IIdを得た。

## 【0031】実施例 3

アクリロニトリル／アクリル酸メチル／メタアリルスルホン酸ソーダ＝95／4.7／0.3の組成で作製したAN系重合体を用い、48%ロダン酸ソーダ水溶液に溶解して紡糸原液を作製した。次に5℃の12%ロダン酸ソーダ水溶液中へ紡出、次いで水洗、10倍延伸を施し、得られた未乾燥繊維を130℃×10分間の条件でスチームを用いて湿熱処理を行い、さらに100℃で20分間乾燥することにより平均細孔径0.04 $\mu$ mの多孔質原料繊維IIIbを得た。次にこの繊維を実施例1と同様な方法により金属微粒子含有繊維IIIdに変換せしめた。

## 【0032】実施例 4

DMF60部を容器中でかきまぜながらグリセリン17.5部と混合した、次にアクリロニトリル93.6%、アクリル酸メチル5.7%およびメタリルスルホン酸ナトリウム0.7%からなるアクリロニトリル共重合体22.5部をかきまぜながら添加し、そしてかきまぜを80℃で1時間続けた。次に濾過後、その溶液をホール数500の紡糸口金を通し、紡糸ダクトの温度を18

0℃に設定し、常法により乾式紡糸した。尚、固体含量22.5%およびグリセリン含量17.5%を有する溶液の粘度は85落下球秒であつた。次にその得られたトウを沸騰水中で1:3.6の比率で延伸し、僅かに張力をかけた状態で沸騰水中で3分間洗浄した。次いで、許容収縮率10%、温度100℃でスクリーンドラム乾燥器中において乾燥し平均細孔径0.17 $\mu$ mの多孔質原料繊維IVbを得た。次にこの繊維を実施例1と同様な方法により金属微粒子含有繊維に変換せしめた。

## 【0033】実施例 5

実施例1で得た、原料繊維Iaを実施例1と同様な方法によりヒドラジン架橋した後、洗浄、脱水、乾燥を行い、加水分解処理をすることなくニトリル基の残存した原料繊維Vbを得た。得られた繊維を実施例1と同様な方法により、銀イオン交換し、銀微粒子を析出させることにより本発明の金属微粒子含有繊維に変換せしめた。

【0034】実施例1から5により得られた繊維の特性値、評価結果を表1にまとめる。

## 【0035】

【表1】

|              | 実施例1         | 実施例2        | 実施例3                  | 実施例4                   | 実施例5         |
|--------------|--------------|-------------|-----------------------|------------------------|--------------|
| 極性基          | カルボキシル基      | カルボキシル基     | カルボキシル基               | カルボキシル基                | ニトリル基        |
| 極性基量         | 4.2mmol/g    | 5.1mmol/g   | 4.5mmol/g             | 4.8mmol/g              | 8.3mmol/g    |
| 細孔径          |              |             | 0.04 $\mu$ m          | 0.17 $\mu$ m           |              |
| 表面積          |              |             | 55m <sup>2</sup> /g   | 25m <sup>2</sup> /g    |              |
| 多孔度          |              |             | 0.2cm <sup>3</sup> /g | 0.66cm <sup>3</sup> /g |              |
| 金属種類         | Ag           | Ag          | Ag                    | Ag                     | Ag           |
| 還元法          | 熱            | ヒドラジン       | 熱                     | 熱                      | 熱            |
| 金属含有量        | 15.0%        | 9.0%        | 11.0%                 | 8.0%                   | 3.0%         |
| 金属微粒子<br>粒子径 | 0.02 $\mu$ m | 0.5 $\mu$ m | 0.01 $\mu$ m          | 0.03 $\mu$ m           | 0.01 $\mu$ m |
| 繊維強度         | 1.6g/d       | 1.5g/d      | 1.4g/d                | 1.5g/d                 | 2.6g/d       |
| 繊維伸度         | 31%          | 18%         | 25%                   | 28%                    | 39%          |
| 結節強度         | 1.3g/d       | 1.0g/d      | 1.2g/d                | 1.4g/d                 | 1.8g/d       |

【0036】表1に示す通り、本発明の実施例1から5は、紡績以降の後加工が可能な繊維物性、短繊維強度、伸度、結節強度を有しており、かつ非常に小さな金属微粒子が高濃度に含有されてなることが明らかであり、また実施例3および4では多孔質の繊維中に金属微粒子が含有されてなるものである。

【0037】実施例6から10は、表2に示すとおり金

属微粒子の金属種類を変えたことと、還元剤を変えたこと以外は実施例3と同様な方法により、本発明の金属微粒子含有繊維を得た。得られた繊維の物性、特性等を表2にあわせてまとめる。

## 【0038】

【表2】

|        | 実施例 6  | 実施例 7  | 実施例 8             | 実施例 9   | 実施例 10           |
|--------|--------|--------|-------------------|---------|------------------|
| 金属塩水溶液 | 硫酸銅    | 硫酸ニッケル | 塩化パラジウム           | 硫酸亜鉛    | 塩化第一錫<br>+塩化ニッケル |
| 金属種類   | Cu     | Ni     | Pd                | Zn      | Sn/Ni            |
| 還元剤    | ホルマリン  | 次亜リン酸  | NaBH <sub>4</sub> | 次亜リン酸   | 次亜リン酸            |
| 金属含有量  | 7.0%   | 3.5%   | 6.3%              | 2.9%    | 6.6%             |
| 金属微粒子径 | 0.3 μm | 0.1 μm | 0.4 μm            | 0.05 μm | 0.05 μm          |
| 単繊維強度  | 1.9g/d | 1.8g/d | 1.5g/d            | 1.8g/d  | 1.8g/d           |
| 単繊維伸度  | 27%    | 31%    | 20%               | 28%     | 31%              |
| 結節強度   | 1.6g/d | 1.5g/d | 1.1g/d            | 1.8g/d  | 1.6g/d           |

【0039】表2でも示される通り、本発明の実施例6から10では、各種金属微粒子が多孔質体の繊維中に含有されており、また、その繊維の物性も、表1と同様、紡績以降の後加工が可能な繊維物性、単繊維強度、伸度、結節強度を有していることがあきらかである。

#### 【0040】

【比較例1】実施例1で得られた原料繊維Iaを、苛性ソーダ3%、ヒドラジン0.01%の水溶液中で100℃で20分間加熱して架橋処理および加水分解処理した後、水洗し、次いで酢酸0.5%水溶液で100℃で20分間処理した後、水洗、乾燥することにより表面にカルボキシル基を有した原料繊維ibを得た。この繊維を硝酸銀0.5%水溶液中に40℃で10分間浸漬処理した後、水洗、乾燥し、銀イオンが結合した銀イオン結合アクリル繊維icを得た。さらに該繊維は、0.5%炭酸ナトリウム水溶液中に70℃で30分間浸漬し炭酸銀を析出させた後、水洗、脱水、乾燥し、更に130℃の

熱風乾燥機を用いて30分間乾燥処理し、表面に銀微粒子を含有する比較例としての繊維idを得た。得られた繊維の銀含有量は1.5%であり、金属微粒子の粒子径は0.05 μmであった。なおこの際の、銀イオン交換結合アクリル繊維の銀濃度と最終的に得られた銀微粒子含有原綿における銀濃度を実施例1および3と比較した結果を表3に示す。表3に示されるとおり、一度金属化合物を繊維中に析出させ、これを還元するという方法では、イオン交換された銀イオン量に比べ、最終的な原綿の銀濃度は半分以下に低下しており銀イオンの利用効率が悪くコスト的にも望ましくない。これに対し、本発明の実施例1および3ではイオン交換された銀イオン量がそのまま最終的な原綿に含有されており、銀イオンの利用効率の優れたものとなっている。

#### 【0041】

#### 【表3】

|                     | 実施例 1 | 実施例 3 | 比較例 1 |
|---------------------|-------|-------|-------|
| Ag イオン交換繊維中の Ag 含有量 | 15.0% | 11.0% | 3.2%  |
| 原綿 Ag 含有量           | 15%   | 11.0% | 1.5%  |
| 編み地 Ag 含有量          | 14.0% | 9.5%  | 0.02% |

【0042】実施例1および3と比較例1の原綿を用い、それぞれ混率30%で紡績、後加工を行い編み地を作成した。その際の、原綿と編み地の銀含有量を測定した結果をあわせて表3に示す。表3に示される通り、比較例1では、編み地での銀含有量が極端に低下している。これは、紡績工程以降の加工工程において、ガイド等の金属との摩擦により、繊維表面に存在していた銀微粒子がはがれ落ちたためと考えられる。このような状態では、金属の機能を利用するのに十分でないばかりか、

コスト的にも非常に不利であることは明らかである。一方、実施例1および3でもやはり銀含有量の減少は認められるが、全体量に対する減少の割合は低く、また、最終的に含有されている銀量も充分にあり、実用的なものである。

【0043】同じく実施例1および3と比較例1の原綿を用い、目付130 g/m<sup>2</sup>で抄紙を行った。紙の原料構成は、ビニロン1%と各原綿を表4に示すとおりとし、残りをパルプとして混抄紙を作成した。得られた混



抄紙は、シェークフラスコ法による肺炎桿菌の菌減少率と、JIS Z 2911の湿式法により微抵抗性を評価した。菌減少率は、コントロールに対しての菌が減少した割合を示し、この値の大きいほうが抗菌性に優れている。また、微抵抗性は、14日間微を育成させた結果に基づいて下記の3ランクで表示してある。

- 1：微の育成が試料面積の1/3以上  
2：微の育成が試料面積の1/3未満  
3：微の育成を認めない

【0044】

【表4】

|                      | 実施例<br>1<br>I d | 実施例<br>1<br>I d | 実施例<br>3<br>III d | 実施例<br>3<br>III d | 比較例<br>1<br>i d | 比較例<br>1<br>i d |
|----------------------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|
| 金属微粒子<br>含有繊維混<br>率% | 2               | 10              | 2                 | 10                | 10              | 50              |
| 肺炎桿菌<br>菌減少率<br>(%)  | 85              | 99.9            | 98.0              | 99.9              | 0.1以下           | 38              |
| 微抵抗性                 | 2               | 3               | 3                 | 3                 | 1               | 1               |

【0045】表4にみられるとおり、比較例1では抗菌性および微抵抗性とともになしな結果となっている。これは、繊維表面にしか銀微粒子が存在しないため、銀自体の含有量が低すぎるためこのような結果となったと考えられる。特に銀の量が多量に要求される微抵抗性では、混率50%においても不十分となっている。抗菌性および微抵抗性ともに、混率を上げていけば効果は向上すると考えられるが、コスト的に高いものとなり実用性が無くなってしまう可能性がある。一方、実施例1および3では、2%程度の添加でも抗菌、抗微性が発現されていることが認められる。これは、比較例に比べ銀濃度が高いため、容易にその機能が発現されたものと考えられる。また、特に多孔質である実施例3で、その効果が顕著であり、2%混率でほぼ完全な抗菌、抗微性が発現されている。これは、多孔質となり表面積が増えたこと

により、外部と接触する銀微粒子が飛躍的に増えたこと、さらに、繊維内部まで細孔があるため、機能発現できる銀微粒子の量を実質的に増えたことによるものと考えられる。

【0046】

【発明の効果】本発明の金属微粒子含有繊維は、繊維中に金属微粒子を含有することにより、金属微粒子が本来もっている様々な機能、例えば、抗菌性、防カビ性、防臭性、難燃性、紫外線防止、蓄熱性、表面性の改善、意匠性の付与、清涼感の付与、導電性、防錆性、潤滑性、磁性、光反射性、光選択吸収、熱吸収、熱伝導、熱反射等の機能を有する繊維とすることができ、そして繊維の優れた加工性を利用することにより、紙、不織布、編み物、織物等の加工品とすることができるため、これらの機能を活用できる各種分野に用いることが可能となる。